

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307427

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/087

(21)Application number : 09-132961

(71)Applicant : CANON INC

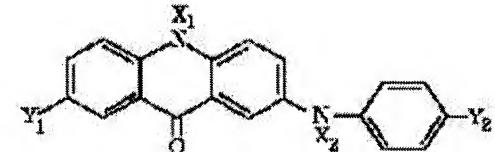
(22)Date of filing : 08.05.1997

(72)Inventor : CHIBA TATSUHIKO

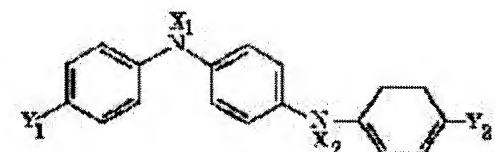
(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the electrostatic charge image developing toner capable of forming a magenta color image restrained from fogging in the early time of development and superior in chargeability characteristics and extremely sharp and superior in light shielding performance by incorporating a quinacridone type colorant in the toner grains containing a specified amount of a specified compound.



SOLUTION: The toner grains obtained by polymerizing a polymerizable monomer composition containing a polymerizable monomer and the quinacridone type colorant contains the compound represented by formula I and/or the compound represented by formula II in a total amount regulated to ≤ 500 ppm. In formulae I and II, each of X1 and X2 is an H atom or a methyl group; and each of Y1 and Y2 is an H or halogen atom or a methyl group. If this or these compounds are contained in an excessive amount, chargeability characteristics is lost and fog occurs in the early times, thus permitting the toner to be restrained from the occurrence of fog in the early time of development and to form a magenta color image extremely sharp and superior in light shielding performance.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3387776

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

剤、架橋剤、荷電抑制剤、その他の添加剤を、均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を用い、この単量体組成物を、分散安定剤を含有する還流相、例えば、水相中に適当な攪拌機を用いて分散させ、同時に重合反応を行わせて、所望の粒径を得る方法である。

【0006】この重合法によるトナーの製造方法では、粉碎工程を必要としないため、現像剤に脆性を付与せしめる必要がなく、シャープな粒度分布を保ったままでトナー粒径の微小粒径化が容易に得られる。又、油滴表面が均一となるために、極性物質をトナー粒子表面に均一に存在させることができるので、帶電分布もシャープとなる。加えて、トナー粒子の表面に、疎水性の材料である離型剤や着色剤等が露出しすぎないため、トナー粒子が微小となつても、実質的に離型剤や着色剤等の影響は極めて小さい。

【0007】

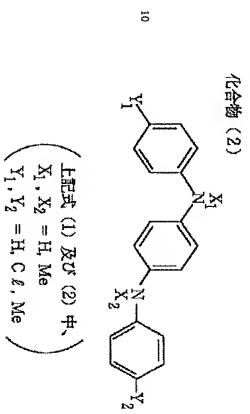
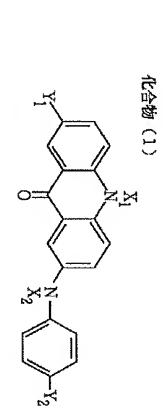
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、重合法によるトナーの製造方法は、以上のように、トナーの微粒化に対して優れた特徴を有しているが、特に、トナー中に含有される着色剤の種類によっては、粉碎法により得られたトナーの場合と比較して帶電速度の低下が見られ、濁度の微小ドットに対応し、原稿に忠実な再现性が得られず、高画質が得られない場合がある。特に、キナクリドン系顔料は、鮮明なマゼンタ色を有え、且つ耐光性に優れた堅牢度の高い顔料であり、カーラートナーの着色剤として有用であるが、キナクリドン系顔料をトナー中に含有させた場合にこの傾向が強かつた。

【0008】従つて、本発明の目的は、上述の如き欠点を解決した静電荷現像用カラートナーを提供することにある。即ち、本発明の目的は、耐候初期におけるカブリを抑え、帶電特性に優れた静電荷現像用カラートナーを提供することにある。更に、本発明の目的は、極めて透明で耐光性に優れたマゼンタ色のカーラー画像が得られる静電荷現像用カラートナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記した本発明の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも黒白色顔料と着色剤とを含む重合性单体組成物を重合して得られるトナー粒子を含む静電荷現像用トナーにおいて、着色剤がキナクリドン系着色剤であつて、且つ上記トナー粒子中の下記一般式で示される化合物(1)及び／又は化合物(2)の含有量が50.0 ppm以下に制御されていることを特徴とする静電荷現像用トナーである。

【0010】

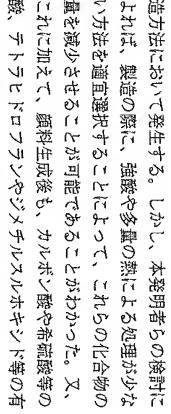
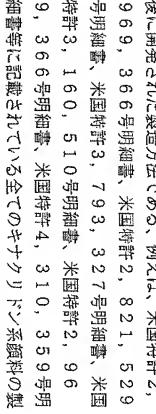
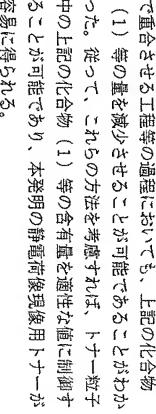


(1) 等は、いずれも正の導電性を有する化合物であり、トナーに対する導電性効果と、トナー表面に顔料を局在化させる効果を有するため、結果として、トナー粒子中にこれらの化合物の含有量が多いと導電速度が低下してしまい、画像上への初期カブリ等の影響が現れるものと考えている。

【0015】又、本発明において、その含有量を制御するように構成した上記の化合物(1)等は、その詳細は不明であるが、キナクリドン系顔料を製造する際に副生成物として得られるものである。そしてそれは、公知の後に開発された製造方法である、例えば、米国特許2,969,366号明細書、米国特許2,821,529号明細書、米国特許3,793,327号明細書、米国特許2,969,366号明細書、米国特許2,921,529号明細書特3,160,510号明細書、米国特許2,969,366号明細書、米国特許4,310,359号明細書等に記載されている全てのキナクリドン系顔料の製造方法において発生する。しかし、本発明者らの検討によれば、製造の際に、強酸や多量の熱による処理が少ない方法を適宜選択することによって、これらの化合物の含有量を減少させることができた。又、

これに加えて、顔料生成後も、カルボン酸や希硫酸等の強酸、テトラヒドロフランやジメチルスルホキシド等の有機溶媒や熱水等による公知の洗浄方法を繰り返すことによってほとんど除去することができる事がわかつた。更に、本発明の静電荷現像用トナーのように、重合法でトナーが製造される場合においては、水性液体中で重合させる工程等の過程においても、上記の化合物(1)等の量を減少させることができることがわかつた。従つて、これらの方法を考慮すれば、トナー粒子中の上記の化合物(1)等の含有量を適切な値に制御することは可能であり、本発明の静電荷現像用トナーが容易に得られる。

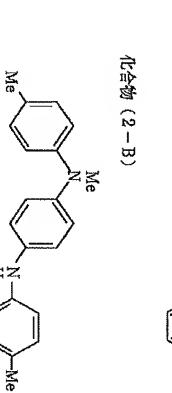
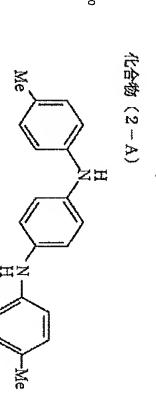
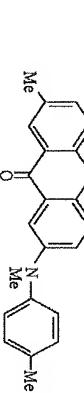
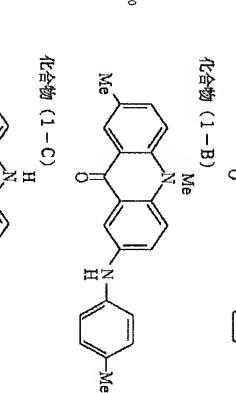
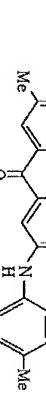
【0016】特に、先の一般式で表される化合物(1)等がトナー粒子中に含有された場合に、導電性を示すのは、キナクリドン系顔料のうちでも、化合物(1)等あるいは化合物(2)の構造に類似な化合物である顔料、



としては、具体的には、下記に挙げる化合物(1-A)、(1-B)及び(1-C)、更に、化合物(2-A)及び(2-B)が挙げられる。そして、これらの中でも、構造的には、2級アミンを多く含む下記の構造を有する(1-A)及び(1-B)の化合物の含有量が多いと、導電性が大きく、得られる画像上に初期のカブリを生じ易い。従つて、本発明の静電荷現像用トナーにおいては、特に、これらの構造を有する化合物が、トナー中に含有されないように極力抑制することが好ましい。

【0018】

化合物(1-A)



【0019】本発明者らは、上記の課題を解決すべく試験の結果、重合法によつてトナーを製造した場合に、着色剤として、シアノ顔料やイエロー顔料を使用した場合と比較して、マゼンタ色として使用されるキナクリドン系顔料を使用すると、トナー表面への着色剤の偏りが顕著となることを見いだし、更に、この原因として、顔料中に含まれる上記の式で表される化合物(1)及び／又は化合物(2)（以下、化合物(1)等と呼ぶ）の量が特定の値以下となるような制御を行なえば、導電性の向上が図られることを知りて本発明に至つた。

化合物(1)等のトナー中の存在量(含有量)は、次の方法で測定した値として定義した。先ず、トナー10gを1mLの単位量で正確に秤量し、2.00mLのナスフラスコに入れ、これに0.5Nの硫酸1.0mLとエタノール1.0mLを加え、還流装置をつけて110°Cのオイルバス中で4時間還流させる。その後、室温まで徐冷し、内容物を0.5NのKOH水溶液で中和した後、過濾し、濾液を水-クロロホルムで分液して(各5.0mL×4回)、有機相の部分を採り出す。そして、該有機相を、濃縮及び脱水した後、必要なら液体クロマトグラフィー等の分離操作を行った後、得られた化合物を1mLのクロロホルムに溶解させ、4.20mLで、比色分析を行う。この際、先に構造式を示した化合物(1-A)を用いて標準溶液を作つて、検量線を作成し、この検量線から、測定試料中の化合物(1)等の量を定量する。更に、この値から、トナー中に含まれる化合物(1)等の含有量を求める。

[0.02.1] 本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも重合性单量体と着色剤を含む重合性单量体組成物を重合して得られる重合トナー粒子を含みが、この際に用いる重合法によるトナーの製造工程において、水相中ににおける微小液滴の安定化を図ることや、得られる重合トナーに各種特性を付与するため、更には、これらと共にトナー中に含まれてくる上記で述べた化合物(1)等を帶電的に押さえ込むため、单量体成分の他に、ネガ性的樹脂を添加することが好ましい。本発明に用いられる樹脂としては、ステレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエチル樹脂、或いはエボキシン樹脂が好ましく挙げられ、特に、その酸価が特定の範囲に制御されたものを使用することによって、製造法における安定性と、得られるトナーの帶電特性の安定化の両立が達成できる。

[0.02.2]

即ち、本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合に、重合に供される重合性单量体組成物中には、酸価が5～2.0mKOH/gである樹脂を含有することが好ましく、より好ましくは、該樹脂を含むトナーの酸価が0.02～1.5mKOH/gとなるようにする方が好ましい。含有させる樹脂の酸価が2.0mKOH/gを超えると、或はトナーの酸価が1.5mKOH/gを超えると、化合物(1)等が酸性物質の乳化剤として働き、製造安定性や、得られるトナーの環境帶電安定性が低下する。一方、トナーの酸価が0.0～0.2mKOH/g未満であると、製造時における着色剤のトナー表面への偏在が顕著になつくるため、化合物(1)等の影響が現れ易くなり、トナーの環境帶電安定性が衰弱し易くなり好ましくない。尚、上記の樹脂の代わりに、メタアクリル酸、マレイン酸、フルマル酸等の酸基を有する極性重合性モノマーを添加して化合物(1)等を帶電的に押さえ込むことも可能ではあるが、重合法における製造安定性の低下が著しくなる

so

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

2

0回転で搅拌しつつ内温60℃で4時間、その後80℃

に昇温させ4時間、重合を計8時間繼續させた。重合終了後、スラリーを冷却し、希塗酸を添加して分散剤を除

去せられた。更に、洗净し、その後に乾燥を行うことで

本実施例のマゼンタトナーを得た。上記で得られた

トナー粒子を、コールターカウンターで測定したとこ

ろ、重量平均粒径が6.2μmで、個数変動係数が2.8

%であった。又、トナーの酸価は、0.07mg KOH

/gであり、熱硫酸油によって測定した化合物(1)

等の定量値は3.8ppmであった。

[0051] 次に、得られたトナーに疎水化処理酸化チ

タンを2%外添し、流動性に優れたトナーを得、このト

ナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーティングされた

フェライトキヤリア93重量部を混合して2成分系現像

剤とした。得られた現像剤をキヤノン製フルカラーリ

ー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、現像

の耐久評価を行ったところ、23℃、60%RHの条件

下での2万枚耐久後も現像性が低下することなく、安

定して、鮮明且つ良好なマゼンタ画像が得られた。更

に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帶電性

の低下によって起る飛散の現象は生ぜず、安定したマ

ゼンタ画像が得られた。

[0052] 1) 試験例1

実施例1の処方の中で、顔料をジメチルキナクリドン

(a) に変更した以外は実施例1と同様に処理して、比

較用のマゼンタトナーを得た。得られたトナーの重量平

均径は6.5μmであり、個数変動係数が3.5%であつ

た。又、トナーの酸価は0.07mg KOH/gであ

り、熱硫酸油によって測定した化合物(1)等の定量

値は5.80ppmであった。次に、実施例1の場合と同

様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外

添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部

に対し、アクリル樹脂コーティングされたフェライトキ

ヤリア93重量部を混合して2成分系現像剤とした。

[0053] 更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラーリー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行な

い、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。

この結果、23℃、60%RHの条件下、初期画像で僅

かなカブリが生じたものの、2万枚耐久後も現像性が低

下することなく、安定して、鮮明且つ良好なマゼンタ

画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帶電性の低下によって起る飛散の現象が僅

かに生じたが、実用上問題ないレベルであった。

[0054] 2) 試験例2

実施例1の処方の中で、顔料をジメチルキナクリドン

(c) に変更した以外は実施例1と同様に処理して、本

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
重量平均粒径 (μm)	6.2	6.3	7.0	6.5
変動係数 (%)	28	40	34	35
極性脂質の酸価 (mgKOH/g)	1.5	1.5	4.2	1.5
トナー酸価 (mgKOH/g)	0.07	0.07	0.02	0.07
化合物(1)の含有量 (ppm)	3.8	15.0	180	580
△Q (eG/kg)	2	4.1	5.3	12
2万枚耐久後帶電量 (eG/kg)	-29.2	-28.7	-28.3	-26.4
参考				

【符号の説明】

1: 吸引機
2: 測定容器
3: メッシュスクリーン
4: 蓋
5: 真空計
6: 風量調節弁
7: 吸引口
8: コンデンサー
9: 電位計

[0059] 1) 試験例3

実施例2の処方の中で、結着樹脂の処方を、飽和ボリエーテルテレフタール酸-プロピレンオキサイド変性ビス

フェノールアートリメリット酸 (酸価4.2、ピーク分子量: 11000) を10重量部に代えた以外は実施例

1と同様に処理して、本実施例のマゼンタトナーを得た。得られたトナーの重量平均径は7.0μmであり、

個数変動係数は3.4%であった。又、酸価は0.02m

g KOH/g、熱硫酸油によって測定した化合物

(1) 等の定量値は1.80ppmであった。次に、実施

例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化

チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーティングされた

フェライトキヤリア93重量部を混合して2成分系現像

剤とした。

[0057] 更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラーリー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行な

い、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。

この結果、23℃、60%RHの条件下、初期画像で僅

かなカブリが生じたものの、2万枚耐久後も現像性が低

下することなく、安定して、鮮明且つ良好なマゼンタ

画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帶電性の低下によって起る飛散の現象が僅

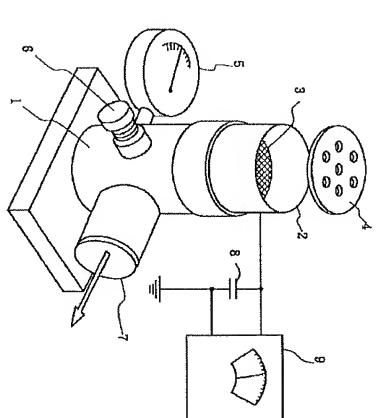
かに生じたが、実用上問題ないレベルであった。

[0058] 3) 試験例4

上記の実施例及び比較例で得られたトナー

の物性を、下記の表1にまとめて示した。

表1: 実施例、比較例で得られたトナーの物性



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成13年9月26日(2001.9.26)

【公開番号】特開平10-307427

【年通号数】公開特許公報10-3075

【出願番号】特願平9-132961

【国際特許分類第7版】

003G 9/09
9/087

[手続補正書]

003G 9/08 361
321
384

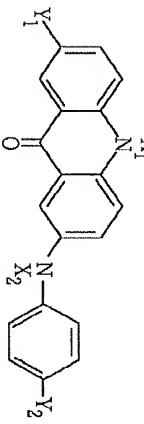
[F1] [出願番号]

【提出日】平成12年1月15日(2000.1.12.)
15)

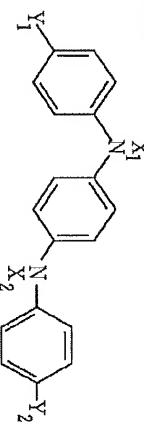
[手続補正1]

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正内容】

【明細書】
[発明の名称] 静電荷現像用トナー
化合物(1)



化合物(2)



(上記式(1)及び(2)中、
X1, X2 = H, Me
Y1, Y2 = H, C6H5, Me)

【請求項2】 化合物(1)及び化合物(2)の総含有量が100ppm以下である請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 キナクリドン系着色剤が、C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 202, C.

I. Pigment Red 206, C. I. Pigment Red 209, C. I. Pigment Violet 19及びC. I. Pigment Violet 4

のいずれかである請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 トナー粒子中に、酸価が5~20mgKOH/gの極性樹脂を含有する請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】 [発明の属する技術分野] 本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷像を現像するための静電荷現像用トナーに関する。更に詳しくは、高画質で色再現性に優れ、帶電的に安定したフルカラー用トナーとして好適なマゼンタ色の静電荷現像用トナーに関する。

【0002】 [従来の技術] 近年、デジタルフルカラー複写機やプリンタが実用化され、解像力や階調性はもとより、色々のない色再現性に優れた高画質画像が得られるようになってきた。デジタルフルカラー複写機においては、色画像原稿を、B(ブルー)・G(グリーン)・R(レッド)の各色フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した20μm~70μmのドット径からなる潜像を、Y(イエロー)・M(マゼンタ)・C(シアン)・B(ブラック)の各色の現像剤を用い複色混合作用を利用して現像する。この場合、白黒複写機と較べ多量の現像剤を感光体から紙写材に転写せざる必要があることや、将来の更なる高画質化に対応すべく、より微小ドット潜像に対応し、忠実に現像し得るよう微小粒径の現像剤への要求が予想される。

【0003】しかし、高画質化の要件に伴いトナー粒径を小さくすると、フルカラー画像の解像力や鮮映度は確かに満足のゆく方向となるが、微粒子化に伴て様々な影響が生じることが分かつてき。先ず、トナー粒径を小さくすると、トナー内における着色剤の屈在がそれだけ大きくなり、このため帶電特性が影響を受け易くなるという問題が生じる。従つて、從来以上に、カラートナー各色のトナー粒子内における着色剤が良好で、バランスのとれた色相及び光反射特性と十分な彩度を有するトナーが要求される。

【0004】又、このトナー粒径の微粒子化の流れに対し、製造法の観点からも下記のような課題が生じていた。從来、電子写真プロセスに用いる現像剤は、一般的には、ポリエチル、ステレーナークリル共重合体、エポキシ樹脂等の接着樹脂に、着色剤や荷電制御剤、更に離型剤を加えて溶融混練し、均一に分散せしめた後、所定の粒度に粉碎し、更に、粉碎物中の過剰の微粉及び粗粉を分級器を用いて除去する粉碎法によりトナー粒子を

製造し、現像剤としている。しかしながら、粉碎法により得られたトナー粒子のコールターカウンターにより測定した平均粒度が、7μm以下と微小になるに従い、従来では製造の際に問題にならなかった使用原材料の均一分散性や、効率の高い粉碎性、更には、シャープな粒度分布のトナー粒子の分級等が極めて難しくなる傾向にある。加えて、粉碎法によって得られるトナー粒子では、顔料の露出や、各トナー粒子間の屈在が生じ易くなるため、顔料そのものの吸湿性等に伴う帶電性の制御が重要な課題となつてきている。

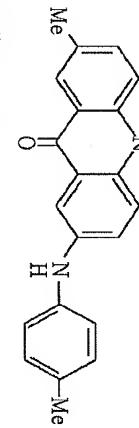
【0005】これに対し、近年製造法の観点よりこの課題の解決を図るものとして、重合性単量体を媒体中で直接重合してトナーを得るという製造法(以下、重合法)と呼ぶがクローズアップされるようになつてきた。重合法とは、例えば、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報及び特公昭51-14895号公報等に提案されているよう、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有し、更に必要に応じて、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を、均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を用い、この単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続相、例えば、水相中に適当な搅拌機を用いて分散させ、同時に重合反応を行わせて、所望の粒度を有するトナー粒子を得る方法である。

【0006】この重合法によるトナーの製造方法では、粉碎工程を必要としないため、現像剤に脆性を付与せしめる必要がなく、シャープな粒度分布を保つたままでトナー粒径の微小粒化が容易に行える。又、油滴表面が均一となるために、極性物質をトナー粒子表面に均一に存在させることができため、帶電分布もシャープとなる。加えて、トナー粒子の表面に、疏水性の材料である離型剤や着色剤等が露出しすぎたため、トナー粒径が微小となつても、実質的に離型剤や着色剤等の影響は極めて小さい。

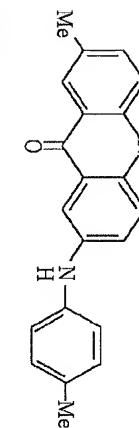
【0007】 [発明が解決しようとする課題] しかしながら、重合法によるトナーの製造方法は、以上のように、トナーの微粒子化に対して優れた特徴を有しているが、特に、トナー中に含有せざる着色剤の種類によつては、粉碎法により得られたトナーの場合と比較して帶電速度の低下が見られ、潜像の微小ドットに対応し、原稿に忠実な再現性が得られず、高画質が得られない場合があつた。特に、キナクリドン系顔料は、鮮明なマゼンタ色を与え、且つ耐光性に優れた堅度の高い顔料であり、カラートナーの着色剤として有用であるが、キナクリドン系顔料をトナー中に含有させた場合にこの傾向が強かつた。

【0008】従つて、本発明の目的は、上述の如き欠点を解決した静電荷現像用カラートナーを提供することにある。即ち、本発明の目的は、耐崩初期におけるカラーリングを抑え、帶電性に優れた静電荷現像用カラートナーを抑制し、帶電性に優れた静電荷現像用カラートナ

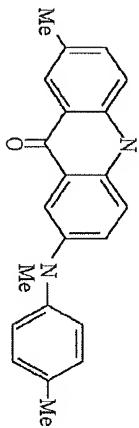
化合物 (1-A)



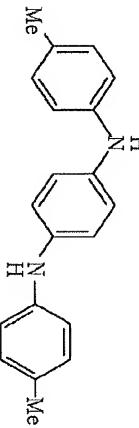
卷之三



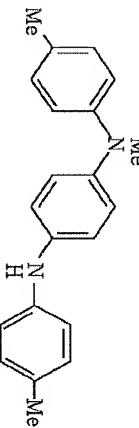
卷之三



化合物 (2-A)



化合物 (2-B)



像理像用トナーにおいて

[0019] 本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、先の一般式で表される化合物(1)等の総含有量を、トナー全量に対し、500 ppm以下、好ましくは100 ppm以下、更に好ましくは20 ppm以下と、極力トナー中にこれらの化合物が含まれないようにする方が好ましい。即ち、トナー中の化合物(1)等の総含有量が500 ppmを超えると、トナー帶電の立ち上がりを阻害し、複写機等に搭載した場合に初期画像にナフタリ

〔0019〕本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、先の一 般式で表される化合物（1）等の総含有量を、トナー全量に対し、5.00 ppm以下、好ましくは1.00 ppm以下、更に好ましくは2.00 ppm以下と、極力トナー中にこれらの化合物が含まれないようにする方が好ましい。即ち、トナー中の化合物（1）等の総含有量が5.00 ppmを超えると、トナー帶電の立ち上がりを阻害し、複写機等に搭載した場合に初期画像に力が弱くなる。

〔0020〕本発明の静電荷像現像用トナーにおける、化合物（1）等のトナー中の存在量（総含有量）は、次 の方法で測定した値として定義した。先ず、トナー10 gを1mgの単位迄で正確に秤量し、2.00 mlのナス フラスコに入れ、これに0.5Nの硫酸1.00 mlとエタノール1.0 mlとを加え、還流装置をつけて110°Cのオイルバス内で4時間還流させる。その後、室温まで

40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000
10010
10020
10030
10040
10050
10060
10070
10080
10090
100100
100110
100120
100130
100140
100150
100160
100170
100180
100190
100200
100210
100220
100230
100240
100250
100260
100270
100280
100290
100300
100310
100320
100330
100340
100350
100360
100370
100380
100390
100400
100410
100420
100430
100440
100450
100460
100470
100480
100490
100500
100510
100520
100530
100540
100550
100560
100570
100580
100590
100600
100610
100620
100630
100640
100650
100660
100670
100680
100690
100700
100710
100720
100730
100740
100750
100760
100770
100780
100790
100800
100810
100820
100830
100840
100850
100860
100870
100880
100890
100900
100910
100920
100930
100940
100950
100960
100970
100980
100990
1001000
1001010
1001020
1001030
1001040
1001050
1001060
1001070
1001080
1001090
1001100
1001110
1001120
1001130
1001140
1001150
1001160
1001170
1001180
1001190
1001200
1001210
1001220
1001230
1001240
1001250
1001260
1001270
1001280
1001290
1001300
1001310
1001320
1001330
1001340
1001350
1001360
1001370
1001380
1001390
1001400
1001410
1001420
1001430
1001440
1001450
1001460
1001470
1001480
1001490
1001500
1001510
1001520
1001530
1001540
1001550
1001560
1001570
1001580
1001590
1001600
1001610
1001620
1001630
1001640
1001650
1001660
1001670
1001680
1001690
1001700
1001710
1001720
1001730
1001740
1001750
1001760
1001770
1001780
1001790
1001800
1001810
1001820
1001830
1001840
1001850
1001860
1001870
1001880
1001890
1001900
1001910
1001920
1001930
1001940
1001950
1001960
1001970
1001980
1001990
1002000
1002010
1002020
1002030
1002040
1002050
1002060
1002070
1002080
1002090
1002100
1002110
1002120
1002130
1002140
1002150
1002160
1002170
1002180
1002190
1002200
1002210
1002220
1002230
1002240
1002250
1002260
1002270
1002280
1002290
1002300
1002310
1002320
1002330
1002340
1002350
1002360
1002370
1002380
1002390
1002400
1002410
1002420
1002430
1002440
1002450
1002460
1002470
1002480
1002490
1002500
1002510
1002520
1002530
1002540
1002550
1002560
1002570
1002580
1002590
1002600
1002610
1002620
1002630
1002640
1002650
1002660
1002670
1002680
1002690
1002700
1002710
1002720
1002730
1002740
1002750
1002760
1002770
1002780
1002790
1002800
1002810
1002820
1002830
1002840
1002850
1002860
1002870
1002880
1002890
1002900
1002910
1002920
1002930
1002940
1002950
1002960
1002970
1002980
1002990
1003000
1003010
1003020
1003030
1003040
1003050
1003060
1003070
1003080
1003090
1003100
1003110
1003120
1003130
1003140
1003150
1003160
1003170
1003180
1003190
1003200
1003210
1003220
1003230
1003240
1003250
1003260
1003270
1003280
1003290
1003300
1003310
1003320
1003330
1003340
1003350
1003360
1003370
1003380
1003390
1003400
1003410
1003420
1003430
1003440
1003450
1003460
1003470
1003480
1003490
1003500
1003510
1003520
1003530
1003540
1003550
1003560
1003570
1003580
1003590
1003600
1003610
1003620
1003630
1003640
1003650
1003660
1003670
1003680
1003690
1003700
1003710
1003720
1003730
1003740
1003750
1003760
1003770
1003780
1003790
1003800
1003810
1003820
1003830
1003840
1003850
1003860
1003870
1003880
1003890
1003900
1003910
1003920
1003930
1003940
1003950
1003960
1003970
1003980
1003990
1004000
1004010
1004020
1004030
1004040
1004050
1004060
1004070
1004080
1004090
1004100
1004110
1004120
1004130
1004140
1004150
1004160
1004170
1004180
1004190
1004200
1004210
1004220
1004230
1004240
1004250
1004260
1004270
1004280
1004290
1004300
1004310
1004320
1004330
1004340
1004350
1004360
1004370
1004380
1004390
1004400
1004410
1004420
1004430
1004440
1004450
1004460
1004470
1004480
1004490
1004500
1004510
1004520
1004530
1004540
1004550
1004560
1004570
1004580
1004590
1004600
1004610
1004620
1004630
1004640
1004650
1004660
1004670
1004680
1004690
1004700
1004710
1004720
1004730
1004740
1004750
1004760
1004770
1004780
1004790
1004800
1004810
1004820
1004830
1004840
1004850
1004860
1004870
1004880
1004890
1004900
1004910
1004920
1004930
1004940
1004950
1004960
1004970
1004980
1004990
1005000
1005010
1005020
1005030
1005040
1005050
1005060
1005070
1005080
1005090
1005100
1005110
1005120
1005130
1005140
1005150
1005160
1005170
1005180
1005190
1005200
1005210
1005220
1005230
1005240
1005250
1005260
1005270
1005280
1005290
1005300
1005310
1005320
1005330
1005340
1005350
1005360
1005370
1005380
1005390
1005400
1005410
1005420
1005430
1005440
1005450
1005460
1005470
1005480
1005490
1005500
1005510
1005520
1005530
1005540
1005550
1005560
1005570
1005580
1005590
1005600
1005610
1005620
1005630
1005640
1005650
1005660
1005670
1005680
1005690
1005700
1005710
1005720
1005730
1005740
1005750
1005760
1005770
1005780
1005790
1005800
1005810
1005820
1005830
1005840
1005850
1005860
1005870
1005880
1005890
1005900
1005910
1005920
1005930
1005940
1005950
1005960
1005970
1005980
1005990
1006000
1006010
1006020
1006030
1006040
1006050
1006060
1006070
1006080
1006090
1006100
1006110
1006120
1006130
1006140
1006150
1006160
1006170
1006180
1006190
1006200
1006210
1006220
1006230
1006240
1006250
1006260
1006270
1006280
1006290
1006300
1006310
1006320
1006330
1006340
1006350
1006360
1006370
1006380
1006390
1006400
1006410
1006420
1006430
1006440
1006450
1006460
1006470
1006480
1006490
1006500
1006510
1006520
1006530
1006540
1006550
1006560
1006570
1006580
1006590
1006600
1006610
1006620
1006630
1006640
1006650
1006660
1006670
1006680
1006690
1006700
1006710
1006720
1006730
1006740
1006750
1006760
1006770
1006780
1006790
1006800
1006810
1006820
1006830
1006840
1006850
1006860
1006870
1006880
1006890
1006900
1006910
1006920
1006930
1006940
1006950
1006960
1006970

場合に用いる重合性单量体組成物を構成する单量体成分や他の成分については、從来公知の材料をいすれも使用することができる。例えば、本発明に用いられる单量体成分としては、從来公知の单量体が好ましく用いられるが、具体的には、例えば、ステレン、 α -(m -、 p -メチル)ステレン、 α -(p -エチル)ステレン等のステレン系单量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸 β -チル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジビニルエウツクス、アミドワツクス、エステルワツクス。

ける着色剤のトナー表層への層在が顕著になってくるため、化合物（1）等の影響が現れ易くなり、トナーの環境帶電安定性が変動し易くなり好ましくない。尚、上記の極性樹脂の代わりに、メタクリル酸、マレイン酸、アマル酸等の酸基を有する極性重合性モノマーを添加して化合物（1）等を帶電的に押さえ込むことも可能ではあるが、重合法における製造安定性の低下が著しくなる傾向がある。

に、酸価が5～20mg KOH/gである極性樹脂を含むことがあるが好ましく、より好ましくは、該極性樹脂を含むトナーの酸価が0.02～15mg KOH/gとなるようにすることが好ましい。含有させる極性樹脂の酸価が2.0mg KOH/gを超えると、或はトナーの酸価が1.5mg KOH/gを超えると、化合物(1)等が酸性物質の乳化剤として働き、製造安定性や、得られるトナーの環境帶電安定性が低下する。一方、トナーの酸価が0.02mg KOH/g未満であるトナー製造時に脂成分の数平均分子量(Mn)が、5,000～1,000,000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2～100を示す樹脂を接着樹脂として用いることが好ましい。

100251以下、本発明の静電荷像現用トナーを製造する場合に用いる重合性单量体組成物を構成する單量体成分以外の他の成分について説明する。先ず、本発明においては、トナー粒子に離型作用を付与しオフセットの発生を防ぐために、上記した单量体を重合して得ら

れる極性樹脂としては、ステレンと（メタ）アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、或いはエボキシ樹脂が好ましく挙げられ、特に、その酸価が特定の範囲に制御されたものを用いることによって、製造法における安定性と、得られるトナーの帶電特性の安定化が達成できる。

〔100211〕本実験の静電荷像複数用トナーは、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含む重合性单量体組成物を重合して得られる重合トナー粒子を含むが、この際に行う重合法によるトナーの製造工程において、水相中ににおける微小液滴の安定化を図ることや、得られる重合トナーに各種特性を付与するため、更には、これらと共にトナー中に含有されてくる上記で述べた化合物（1）等を電気的に押さえ込むため、单量体成分の他に、ネガチブ電荷を

III

40
[0026] 本発明で行った上記の極大ピーク値の温度の測定には、例えば、バーキンエルマー社製 DSC-7 を用いた。そして、装置検出部の温度補正是、インジカムと熱電の融点を用いて行い、熱量の補正是インジカムの融解熱を用いた。サンプルはアルミニウムパン中に入れ、対照熱には空パンをセットして、昇温速度 1.0 °C/min. で測定を行った。
[0027] 本発明に用いられるストローハトウは既述を

30
れる熱脂中に低融点物質を添加せしめてよい。この際、ASTM D 3418-81に準拠して測定した熱分析曲線の主体極大ビークが5~180°Cを示す化合物を用いることが好ましい。即ち、極大ビーク位置が50°C未満であることが低融点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として高温オフセット性が弱くなるので、特にフルカラーマーキング剤には好ましくない。一方、極大ビーク位置が180°Cを超えると、現状では、融点物質の結晶性や分子性が損なわれるため、着色性や透明性の面から好ま

脂成分の数平均分子量 (M_n) が、5,000~1,000,000 であり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 2~100 を示す樹脂を接着剤として用いることが好ましい。

【0251】以下、本発明の電離像現用トナーを製造する場合に用いる重合性单量体組成物を構成する單量体成分以外の他の成分について説明する。先ず、本発明においては、トナー粒子に離型作用を付与しオフセットの発生を防ぐために、トロピカル重合体を重合して得ら

20 合は、結晶性部分の残存による粒状が画面上に生じ、特にフルカラートナーの場合は、OHP画像の透明性を著しく低下させるで画質向上の面から好ましくない。

【0.0.24】上記のような单量体を重合して形成される樹脂の分子量は、GPC（ゲルペーミエーションクロマトグラフィー）により測定できるが、本発明の静電荷像用樹液用トナーにおいては、該方法によつて測定された樹

テアラミニエチル、(メタ)アクリル酸ジエチル(ミノエチル等の(メタ)アクリル酸エチル系单量体;ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系单量体が好ましく用いられる。これらは、単独で用いてもよいが、一般的には、ポリマーhardtブック第2版III(出版物)のP 139~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)の値が4.0~8.5°Cを示すようになると、上記に挙げた单量体を適宜混合して用いる。即ち、理論ガラス転移温度 T_g が4.0°C未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の

12

21 表1：実施例、比較例で得られたトナーの物性 22

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
重量平均粒径 (μm)	6.2	6.3	7.0	6.5
変動係数 (%)	28	40	34	35
極性樹脂の酸価 (mgKOH/g)	15	15	4.2	15
トナー酸価 (mgKOH/g)	0.07	0.07	0.02	0.07
化合物(1)量の含有量 (ppm)	38	150	180	580
$ \Delta Q $ (nC/kg)	2	4.1	5.3	12
2万枚耐久後帶電量 (nC/kg)	-29.2	-28.7	-28.3	-26.4
備考			放置後帶電量低下が僅かにあり	初期及び放置後帶電量低下がある

[0059]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、耐漏初期におけるカブリを抑え、帶電特性に優れ、極めて鮮明で耐光性に優れたマゼンタ色のカラー画像が得られる静電荷像現像用カラートナーが提供される。更に、本発明によれば、製造安定性や、得られるトナーの環境帶電安定性に優れた静電荷像現像用カラートナーが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーのトリボ帶電量を測定する装置の概略を示す説明図である。

[符号の説明]

- 1 : 吸引機
- 2 : 測定容器
- 3 : メッシュスクリーン
- 4 : 蓋
- 5 : 真空計
- 6 : 風量調節弁
- 7 : 吸入口
- 8 : コンデンサー
- 9 : 電位計